

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-313217

(43)Date of publication of application : 06.11.2003

---

(51)Int.Cl.

C08F 2/50  
C08F 2/44  
C08F291/00  
C09D 4/00  
G02B 5/20  
G03F 7/029

---

(21)Application number : 2002-122670

(71)Applicant : FUJIFILM ARCH CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.2002

(72)Inventor : TANAKA TATSUYA

---

## (54) LIGHT CURABLE COMPOSITION AND COLOR FILTER USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a light curable composition from which, in a manufacturing process of a filter, a good filter can be obtained even in the case of a less amount and a shorter time of a light exposure than those of the conventional ones, and particularly, in a manufacturing process of a blue filter, a good filter can be obtained even in the case of a less amount and a shorter time than those of the conventional ones, and by lowering the conditions to the same level as those of a green and a red filter.

**SOLUTION:** In the light curing composition comprising an alkali-soluble resin, a polymerizable monomer, a photopolymerization initiator, a colorant, and a solvent, the photopolymerization initiator comprises a halomethyltriazine compound having a specific structure, a benzophenone compound having a specified structure, and/or an acetophenone compound having a specific structure.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

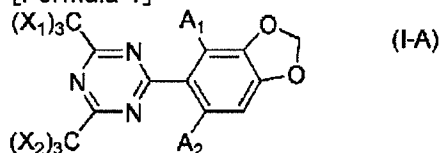
CLAIMS

---

[Claim(s)]

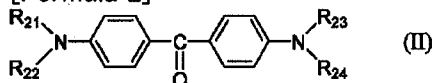
[Claim 1] In a photoresist constituent containing alkalis soluble resin, a polymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, colorant, and a solvent, A photoresist constituent containing a benzophenone series compound expressed with triazine compound expressed with a following general formula (I-A) as this photopolymerization initiator, and following general formula (II).

[Formula 1]



$X_1$  and  $X_2$  express a halogen atom or a hydrogen atom independently among a general formula (I-A), respectively.  $A_1$  and  $A_2$  express the alkyl group of a halogen atom, a hydrogen atom, or the carbon numbers 1-4 independently, respectively.

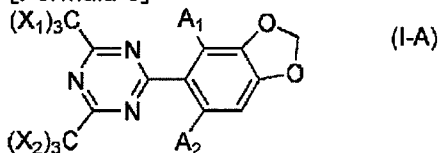
[Formula 2]



$R_{21} - R_{24}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among general formula (II), respectively.

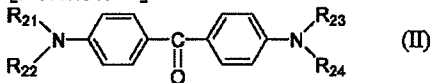
[Claim 2] In a photoresist constituent containing alkalis soluble resin, a polymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, colorant, and a solvent, Triazine compound expressed with a following general formula (I-A) as this photopolymerization initiator, A photoresist constituent containing a benzophenone series compound expressed with following general formula (II), and at least one sort of acetophenone series compounds chosen from a following general formula (III-A), (III-B), and (III-C).

[Formula 3]



$X_1$  and  $X_2$  express a halogen atom or a hydrogen atom independently among a general formula (I-A), respectively.  $A_1$  and  $A_2$  express the alkyl group of a halogen atom, a hydrogen atom, or the carbon numbers 1-4 independently, respectively.

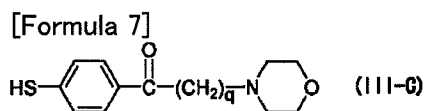
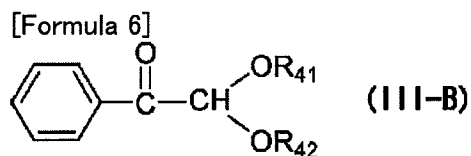
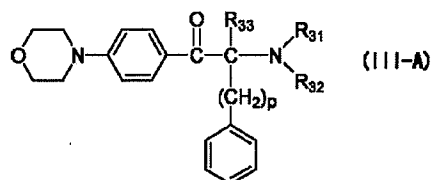
[Formula 4]



$R_{21} - R_{24}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among general formula (II), respectively.

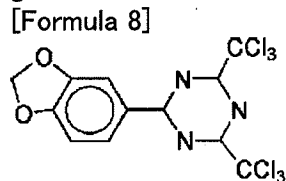
[Formula 5]



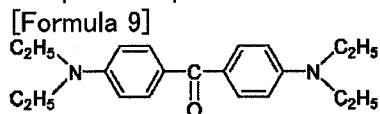


R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, and R<sub>33</sub> express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-A), respectively. p is an integer of 1-4. R<sub>41</sub> and R<sub>42</sub> express the alkyl group of the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-B), respectively. q is an integer of 1-4 among a general formula (III-C).

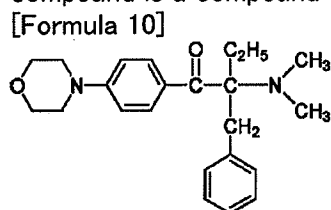
[Claim 3] The photoresist constituent according to claim 1 or 2, wherein triazine compound expressed with said general formula (I-A) is a compound of the following structure.



[Claim 4] A photoresist constituent given in any 1 paragraph of claims 1-3, wherein a benzophenone series compound expressed with said general formula (II) is a compound of the following structure.



[Claim 5] A photoresist constituent given in any 1 paragraph of claims 2-4, wherein said acetophenone series compound is a compound of the following structure.



[Claim 6] A photoresist constituent given in any 1 paragraph of claims 1-5 in which said colorant is blue system colorant or green system colorant.

[Claim 7] A light filter created by any 1 paragraph of claims 1-6 by performing spreading, prebaking, pattern exposure, alkaline development, and postbake on a substrate in a photoresist constituent of a statement.

[Claim 8] The light filter according to claim 7 which performs said pattern exposure with light with a wavelength of 410 nm or less.

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the light filter which used a photoresist constituent and it. Especially this invention is the quality which provided the photoresist constituent with a low light exposure dependency and process fitness especially good [ pattern formation is good, and ] in short wavelength exposure, had and was excellent also in the small light exposure, and relates to offer of a light filter suitable for industrial production.

[0002]

[Description of the Prior Art]As for the light filter used for image sensors, such as CCD and CMOS, being produced by the photoresist method is in use. The photo-curing operation by the reaction of a photopolymerization nature monomer and a photopolymerization initiator is used for this photoresist method forming red (Red), green (Green), and blue (Blue) 3 color pattern. There are many companies which correspond manufacture of this image sensor by diversion of the equipment for IC, therefore i line (365 nm) which is one of the line spectra of a mercury-vapor lamp is used as an exposure wavelength for stiffening pigment dispersion system negative-mold color resist.

[0003]However, when using i line as an exposure wavelength, in order that the color resist of Blue may hardly let the light of i line area pass from on the spectral characteristic, Compared with other Red(s) and Green, more light exposures and exposure time were needed, therefore filter formation of Blue was rate-limiting in the manufacturing process. for example, the compound (for example, halomethyl triazine compound) of the triazine series which is the conventional photopolymerization initiator, since sensitivity is low when independent, In order many light exposures are required, formation takes time rather than Green besides a process-of-operation top, and Red, or light does not reach even the inside of a film and not to harden to the inside of membranous, Polymer is not formed there but it continues being an alkali soluble structure, Therefore, the pixel sizes formed if the lower part [ upper part / after-development film ] serves as reverse tapered shape into which slitting went thinly and the profile of a pattern is not good, only by the dependency of the light exposure having been high and a little light exposures swaying differed, and difficulty had arisen in process control.

[0004]In the photo-setting resin constituent for light filters, many trials which raise sensitivity by improvement of the photopolymerization initiator which a constituent is made to contain are proposed. For example, the photopolymerization nature constituent which uses triazine compound of a specific structure for JP,6-289611,A is indicated. One or the invention of the photoresist for light filters which carried out or more 2 mixing use is indicated in the benzophenone series, the acetophenone series, and the thioxan ton system compound as a photopolymerization initiator by JP,9-80225,A. To JP,2000-194132,A, besides s-triazine compound, an acetophenone series initiator, Using a benzophenone series initiator together is indicated and the radiation-sensitive constituent which contains in JP,2000-214592,A at least one sort chosen from the group of a biimidazole compound, an acetophenone series compound, and triazine compound as a photopolymerization initiator is indicated. However, in the conventional photopolymerization initiator, the above-mentioned problem was not fully able to be improved.

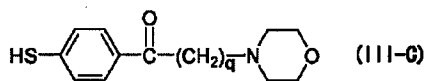
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the manufacturing process of the photoresist constituent in which SUBJECT of this invention can provide a good filter also in a low light exposure and short exposure time conventionally, especially a Blue filter, Even if it is lower, and exposure time is also short and lowers a light exposure even to the same level as Green and Red rather than before, it is providing the photoresist constituent which can provide a good filter. It is providing the optimal photoresist constituent for manufacture of the light filter for IS (image sensor) especially.

[0006]

[Means for Solving the Problem]When various constituents were examined that these faults should be solved, as a photopolymerization initiator, by using triazine compound of specific structure together with an acetophenone series compound and a benzophenone series compound of specific structure, it finds out that the above-

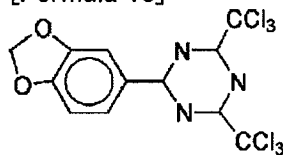




R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, and R<sub>33</sub> express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-A), respectively. p is an integer of 1-4. R<sub>41</sub> and R<sub>42</sub> express the alkyl group of the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-B), respectively. q is an integer of 1-4 among a general formula (III-C).

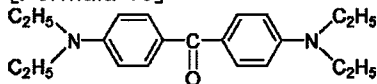
[0009](3) The above (1), wherein triazine compound expressed with said general formula (I-A) is a compound of the following structure, or a photoresist constituent given in (2).

[Formula 18]



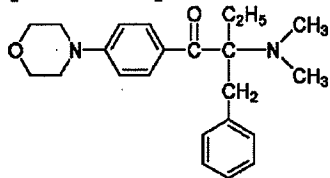
(4) A photoresist constituent given in any 1 paragraph of aforementioned (1) – (3), wherein the benzophenone series compound expressed with said general formula (II) is a compound of the following structure.

[Formula 19]



(5) A photoresist constituent given in any 1 paragraph of aforementioned (2) – (4), wherein said acetophenone series compound is a compound of the following structure.

[Formula 20]



[0010](6) said colorant — a blue system — colorant or a green system — a photoresist constituent given in any 1 paragraph of aforementioned (1) – (5) which is colorant.

(7) The above (1) Light filter created by any 1 paragraph of – (6) by performing spreading, prebaking, pattern exposure, alkaline development, and postbake on a substrate in a photoresist constituent of a statement.

(8) A light filter given in the above (7) which performs said pattern exposure with light with a wavelength of 410 nm or less.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in more detail.

[0012]The photoresist constituent of this invention contains alkalis soluble resin, a polymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, colorant, and a solvent, and a photopolymerization initiator uses a specific photopolymerization initiator together.

[0013][1]The specific photopolymerization initiator used by photopolymerization initiator this invention has the feature in using together triazine compound of specific structure, the benzophenone series compound of specific structure, and/or the acetophenone series compound of specific structure.

[0014] X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> express a halogen atom or a hydrogen atom independently among a general formula (I-A),

respectively. A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> express the alkyl group of a halogen atom, a hydrogen atom, or the carbon numbers 1-4 independently, respectively.

[0015] R<sub>21</sub> - R<sub>24</sub> express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among general formula (II), respectively. R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, and R<sub>33</sub> express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-A), respectively. p is an integer of 1-4. R<sub>41</sub> and R<sub>42</sub> express the alkyl group of the carbon numbers 1-6 independently among a general formula (III-B), respectively. q is an integer of 1-4 among a general formula (III-C).

[0016]the concomitant use rate with the benzophenone series compound expressed with the triazine compound expressed with (I-A), and general formula (II) — as a mass ratio — usually — 1:4 to 1:0.25 — it is 1:2 to 1:0.5 preferably.

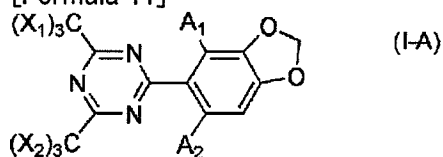
the concomitant use rate with the acetophenone series compound expressed with triazine compound, general



mentioned purpose is attained and came to complete this invention. Hereafter, this invention is shown below with a desirable embodiment.

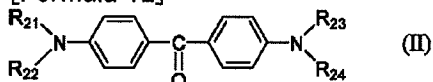
[0007](1) In a photoresist constituent containing alkalis soluble resin, a polymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, colorant, and a solvent, A photoresist constituent containing a benzophenone series compound expressed with triazine compound expressed with a following general formula (I-A) as this photopolymerization initiator, and following general formula (II).

[Formula 11]



$X_1$  and  $X_2$  express a halogen atom or a hydrogen atom independently among a general formula (I-A), respectively.  $A_1$  and  $A_2$  express the alkyl group of a halogen atom, a hydrogen atom, or the carbon numbers 1-4 independently, respectively.

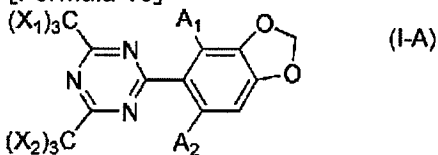
[Formula 12]



$R_{21} - R_{24}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among general formula (II), respectively.

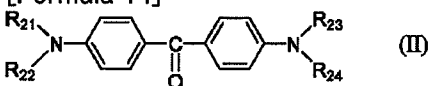
[0008](2) In the photoresist constituent containing alkalis soluble resin, a polymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, colorant, and a solvent, The triazine compound expressed with a following general formula (I-A) as this photopolymerization initiator, The photoresist constituent containing the benzophenone series compound expressed with following general formula (II), and at least one sort of acetophenone series compounds chosen from a following general formula (III-A), (III-B), and (III-C).

[Formula 13]



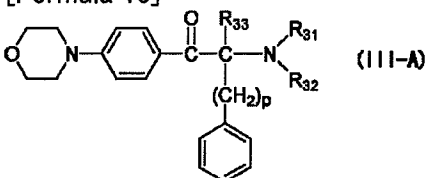
$X_1$  and  $X_2$  express a halogen atom or a hydrogen atom independently among a general formula (I-A), respectively.  $A_1$  and  $A_2$  express the alkyl group of a halogen atom, a hydrogen atom, or the carbon numbers 1-4 independently, respectively.

[Formula 14]

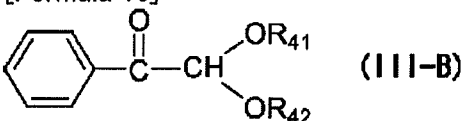


$R_{21} - R_{24}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently among general formula (II), respectively.

[Formula 15]



[Formula 16]



[Formula 17]

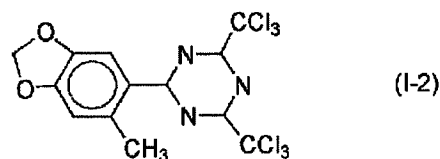
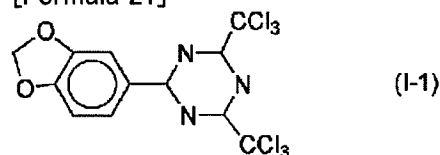


formula (III-A) - (III-C) which are expressed with (I-A) -- as a mass ratio -- usually -- 1:4 to 1:0.25 -- it is 1:2 to 1:0.5 preferably. When using together the acetophenone series compound expressed with the triazine compound expressed with (I-A), the benzophenone series compound expressed with general formula (II) and general formula (III-A) - (III-C), as a mass ratio, 1:4:4 to 1:0.25:0.25 [ usually, ] -- it is 1:2:2 to 1:0.5:0.5 preferably. in this case, the range of a mass ratio with the acetophenone series compound expressed with the benzophenone series compound, general formula (III-A) - (III-C) which are expressed with general formula (II) -- usually -- 20:80-80:20 -- it is 30:70-70:30 preferably. the above of this invention -- the total quantity of a specific photopolymerization initiator -- the inside of a constituent -- usually -- 0.5 to 10 mass % -- it is 1.0 to 8 mass % preferably. Other initiators may be used together in the range which does not bar the effect of this invention.

[0017] Although the example of an acetophenone series compound expressed with the triazine compound expressed with a general formula (I-A) below, the benzophenone series compound expressed with general formula (II) and general formula (III-A) - (III-C) is shown, this invention is not limited to these.

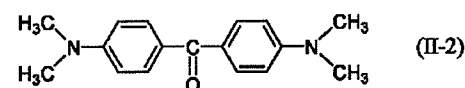
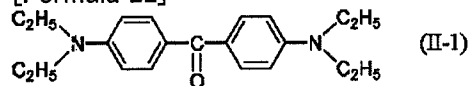
[0018]

[Formula 21]



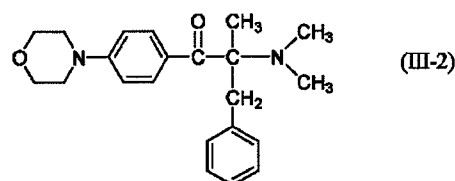
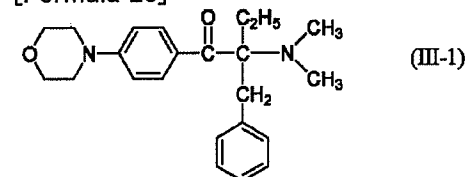
[0019]

[Formula 22]



[0020]

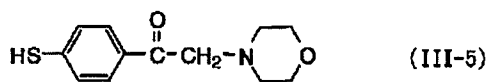
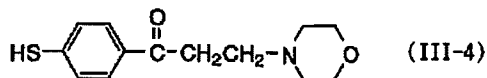
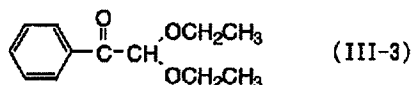
[Formula 23]



[0021]

[Formula 24]





[0022][2]As alkalis soluble resin as a raw material of a photoresist constituent of alkalis-soluble-resin this invention, it is line organic polymer, and it is meltable to an organic solvent and what can be developed in weak alkali solution is preferred. Polymer which has carboxylic acid in a side chain as such line organic polymer, For example, JP,59-44615,A, JP,54-34327,B, JP,58-12577,B, A methacrylic acid copolymer which is indicated in each patent application gazette of JP,54-25957,B, JP,59-53836,A, and JP,59-71048,A, There is an acid cellulosic which are an acrylic acid copolymer, an itaconic acid copolymer, a crotonic acid copolymer, a maleic acid copolymer, a partial esterification maleic acid copolymer, etc., and has carboxylic acid in a side chain similarly. In addition, a thing etc. which made an acid anhydride add to polymer which has a hydroxyl group are useful. Benzyl (meta) acrylate / (meta) acrylic acid copolymer, and benzyl (meta) acrylate / (meta) acrylic acid/and plural copolymers with other monomers are preferred especially in these. In addition, as water-soluble polymer, 2-hydroxyethyl methacrylate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, polyvinyl alcohol, etc. are useful.

[0023]2-hydroxypropyl (meta) acrylate / polystyrene macro monomer / benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer given in JP,7-140654,A, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate / polymethylmethacrylate macro monomer / benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer, 2-hydroxyethyl methacrylate / polystyrene macro monomer / methyl methacrylate / methacrylic acid copolymer, 2-hydroxyethyl methacrylate / polystyrene macro monomer / benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer, etc. are mentioned. As an addition in a hardenability constituent of the above-mentioned alkalis soluble resin, 5 - 90 mass % is preferred to all the constituent mass, and it is ten to 60 mass % more preferably.

[0024][3]It is preferred that it is a compound with an ethylenic unsaturation group which has ethylene in which at least one addition condensation is possible as a polymerization nature monomer as a raw material of a photoresist constituent of polymerization nature monomer this invention and which has the not less than 100 \*\* boiling point under ordinary pressure.

[0025]Have an ethylenic unsaturation group in which at least one addition condensation is possible, and the boiling point by ordinary pressure as a not less than 100 \*\* compound, Polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, Monofunctional acrylate and methacrylate, such as phenoxyethyl (meta) acrylate; Poly ethylene glycol di(metha)acrylate, Trimethylolethane tri(metha)acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, hexandiol (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, A thing which made ethyleneoxide and propylene oxide add to polyfunctional alcohol, such as Tori (AKURIRO yloxy ethyl) isocyanurate, glycerin, and trimethylolethane, and which was formed into back (meta) acrylate, Urethane acrylate which is indicated in JP,48-41708,B, JP,50-6034,B, and JP,51-37193,A each gazette. The polyester acrylates indicated in JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B each gazette. Acrylate and methacrylate of many organic functions, such as epoxy acrylate which are the resultants of an epoxy resin and acrylic acid (meta), can be mentioned. Japanese adhesion association magazine Vol.20, No.7, and a thing currently introduced to 300-308 pages as a photoresist monomer and oligomer can also be used.

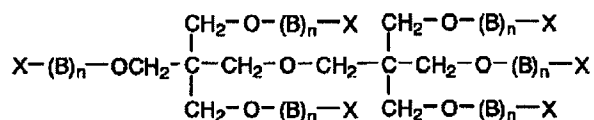
[0026]A compound shown by a following general formula (B-1) or (B-2) can also be used.

[0027]

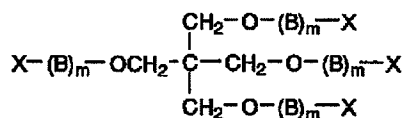
[Formula 25]



一般式(B-1)



一般式(B-2)



[0028][Into a formula (B-1) (B-2), independently, B expresses either  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$  and  $\text{-(CH}_2\text{CH(CH}_3\text{) O)-}$  respectively, and;X, Either an acrylyl group, a methacryloyl group and a hydrogen atom are expressed independently respectively, And the sum total of an acrylyl group and a methacryloyl group is five pieces or six pieces among a formula (B-1), and it in a formula (B-2) is three pieces or four pieces, and;n, The integer of 0-6 is expressed independently respectively, moreover, the n sum totals each are 3-24,,m expresses the integer of 0-6 independently respectively, and, moreover, the m sum totals each are 2-16. }

[0029]These polymerization nature monomers can be used at an arbitrary rate in the range which does not spoil the purpose and effect of this invention, if the constituent of this invention can form the coat which obtains the exposure of radiation and has an adhesive property. the amount used receives the total solids of a constituent -- usually -- five to 90 mass % -- it is ten to 50 mass % preferably.

[0030][4]various colors conventionally publicly known as colorant which can be used as a raw material of a photoresist constituent of colorant this invention, an inorganic pigment, or an organic color -- a kind -- or two or more sorts can be mixed and it can use.

[0031]Restriction in particular does not have a color which can be used by this invention, and a publicly known color can be conventionally used for it as an object for light filters. For example, JP,64-90403,A, JP,64-91102,A, JP,1-94301,A, JP,6-11614,A, Patent Registration No. 2592207, A U.S. Pat. No. 4808501 item specification, a U.S. Pat. No. 5667920 item specification, Coloring matter currently indicated by a U.S. Pat. No. 505950 item specification, a U.S. Pat. No. 5667920 item specification, JP,5-333207,A, JP,6-35183,A, JP,6-51115,A, JP,6-194828,A, etc. can be used. As chemical structure, colors, such as pyrazole azo, anilino azo, a triphenylmethane series, an anthraquinone system, a benzyliene system, oxonol, pyrazolo triazole azo, pyridone azo, a cyanine system, a phenothiazine system, and a pyrrolo pyrazole azomethine system, can be used.

[0032]As an inorganic pigment, it is metallic compounds shown by metallic oxide, a metallic complex, etc., and metallic oxides, such as iron, cobalt, aluminum, cadmium, lead, copper, titanium, magnesium, chromium, zinc, and antimony, and a multiple oxide of said metal can specifically be mentioned.

[0033]As an organic color, C. I. Pigment Yellow. 11, 24, 31, 53, and 83, 85, 99, 108, 109, and 110, 138, 139, 150, and 151, 154, 167, 185, and C. I. Pigment Orange 36 and 38, 43, 71, and C. I. Pigment. Red 105, 122, 149, and 150, 155, 171, 175, and 176, 177, 209, 224, and 242, 254 and C. I. Pigment Violet. 19, 23, 32, 39, and C. I. Pigment Blue 1, 2, and 15, 16, 22, 60, 66, 15:3, 15:6, C. I. Pigment Green 7, 36, 37, C. I. Pigment Brown 25, 28, C. I. Pigment Black 1, 7, carbon black, etc. It can mention.

[0034]Since independent or color purity is raised, these organic colors can be combined variously and can be used. An example is shown below. as red paints -- anthraquinone system paints and perylene system paints -- independent -- or -- those -- mixing with a kind, JISUAZO system yellow paints, or isoindoline system yellow paints is used at least. For example, as anthraquinone system paints, as the C.I. pigment red 177 and perylene system paints, the C.I. pigment red 155 is mentioned and mixing with the C.I. pigment yellow 83 or the C.I. pigment yellow 139 is good in respect of color reproduction nature. As for a mass ratio of a red pigment and yellow paints, 100:5 to 100:50 is good. In this range, light transmittance of 400 to 500 nm can be stopped, color purity can be raised, and it is desirable.

[0035]As green paints, a halogenation phthalocyanine pigment independent. Or mixing with JISUAZO system yellow paints, kino FUTARON system yellow dye, or isoindoline system yellow paints is used, for example, mixing with the C.I. pigment greens 7, 36, and 37 and the C.I. pigment yellow 83, 138, and 139 is preferred. As for a mass ratio of green paints and yellow paints, 100:5-100:100 are preferred. Within the limits of this, light transmittance of 400 to 450 nm can be stopped, and good color purity can be obtained.

[0036]as blue paints -- phthalocyanine pigment, or mixing with dioxazine system purple paints is used, for example, mixing with the C.I. pigment blue 15:6 and the C.I. pigment violet 23 is preferred. As for a mass ratio of a blue pigment and purple paints, 100:0-100:50 are preferred. Light transmittance of 400 to 420 nm can be stopped, and color purity can be raised within the limits of this.

[0037]Paints content sensitization resin with good dispersibility and dispersion stability can be obtained by using



a powdered processing pigment to which acrylic resin, maleic acid system resin, a VCM/PVC vinyl acetate copolymer, ethyl cellulose resin, etc. were made to carry out micro-disperse of the above-mentioned paints.

[0038]As paints for black matrices, carbon, titanium oxide, iron oxide, and independent or a case where mixing is used and they are carbon and titanium oxide is preferred. The range of a mass ratio of 100:5 to 100:40 is preferred. Within the limits of this, light transmittance of long wavelength is small, and dispersion stability is also good.

[0039]Since especially the feature and an advantage become it remarkable that colorant is blue system colorant and green system colorant, a photoresist constituent of this invention is preferred. Namely, a photoresist constituent using a blue system or green system colorant which absorbs most lights near [ which is an exposure wavelength ] i line (365 nm), Since more light exposures were needed compared with a photoresist constituent using red system colorant which penetrates that exposure wavelength conventionally, a photo-curing reaction fully needed to be made for much time to be required from a process top, and for there to be a problem used as a manufacturing loss, and to be performed for this improvement also with a smaller light exposure. Since red system colorant penetrated an exposure wavelength, it was able to respond also by conventional technology here, but in a blue system or green system colorant which hardly penetrates an exposure wavelength, correspondence by conventional technology was difficult. The high sensitivity-ization is performed and it enables it to acquire optimal photo-curing output with a light exposure equivalent to a red system photoresist constituent also in a blue system or a green system photoresist constituent in this invention. With blue system colorant, a spectral transmittance curve of a coat of a photoresist constituent applied to a clear glass board by a thickness of about 2 micrometers here, Are a thing of colorant which has a maximum peak of transmissivity in a 400–550-nm wavelength band in a visible ray region (wavelength of 400–700 nm), and with green system colorant. A spectral transmittance curve of a coat of a photoresist constituent applied to a clear glass board by a thickness of about 2 micrometers is a thing of colorant which has a maximum peak of transmissivity in a 450–620-nm wavelength band in a visible ray region (wavelength of 400–700 nm).

[0040][5]As a solvent used when preparing a hardenability constituent of solvent this invention, Ester species, for example, ethyl acetate, acetic acid-n-butyl, isobutyl acetate, Formic acid amyl, isoamyl acetate, isobutyl acetate, butyl propionate, Isopropyl butyrate, ethyl butylate, butyl butyrate, and alkyl ester. Methyl lactate, ethyl lactate, oxymethyl acetate, oxyethyl acetate, oxybutyl acetate, Methoxy methyl-acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy butyl acetate, and ethoxymethyl acetate, 3-oxypropionic acid alkyl ester; 3-methoxy methyl propionates, such as ethoxyethyl acetate, 3-oxymethyl propionate, and 3-oxyethyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic acid propyl, 2-ethoxymethyl propionate, 2-ethoxyethyl propionate, 2-oxy-2-methylpropionic acid methyl, 2-oxy-2-methylpropionic acid ethyl. 2-methoxy-2-methylpropionic acid methyl, 2-ethoxy-2-methylpropionic acid ethyl, Methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, methyl acetoacetate, Ethyl acetoacetate, 2-oxobutanoic acid methyl, 2-oxobutanoic acid ethyl, etc. : Ether, For example, diethylene glycol dimethyl ether, a tetrahydrofuran, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methylcellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol monobutyl ether, Propylene-glycol-methyl-ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, Propylene glycol propyl ether acetate etc.;, aromatic hydrocarbon, for example, toluene, such as ketone, for example, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, 2-heptanone, and 3-heptanone, xylene, etc. are mentioned.

[0041]Among these 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, Ethylcellosolve acetate, ethyl lactate, diethylene glycol dimethyl ether, Butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 2-heptanone, cyclohexanone, ethylcarbitol acetate, butylcarbitol acetate, propylene-glycol-methyl-ether acetate, etc. are used preferably. an addition of a solvent — the inside of a constituent — usually — 60 to 90 mass % — it is 70 to 90 mass % preferably.

[0042]These solvents may be used independently, or two or more sorts may be combined and they may be used.

[0043]In a hardenability constituent of this invention, a sensitizer can be further used together. As the example, 9-fluorenone, 2-chloro-9-fluorenone, 2-methyl-9-fluorenone, 9-Antron, 2-bromo-9-Antron, 2-ethyl-9-Antron, 9,10-anthraquinone, 2-ethyl-9,10-anthraquinone, 2-t-butyl-9,10-anthraquinone, 2,6-dichloro-9,10-anthraquinone, Benzyl, dibenzal acetone, p-(dimethylamino) phenyl styryl ketone, p-(dimethylamino) phenyl-p-methyl styryl ketone, a benzanthrone, etc. and a benzothiazole system compound given in JP,51-48516,B are mentioned.

[0044]A hardenability constituent of this invention can be prepared by carrying out mixture dispersion of the above-mentioned basic component and the other additive agents used further if needed using various kinds of mixers and a dispersion machine.

[0045]The general manufacturing method of a light filter for IS using a hardenability constituent of this invention is as follows. A process of applying and drying a constituent (color resist liquid) of this invention on a substrate, A process of carrying out pattern exposure by i line stepper etc., a process which carries out alkaline development after exposure, and a process heat-treated next are performed to an obtained dry coating film one by one, and a light filter is obtained by repeating said process successively in each color (three colors or four colors) of every,



and producing a cured film.

[0046]With a spinner etc., on a suitable substrate, thickness at the time of desiccation generally applies 0.1–5 micrometers of hardenability constituents of this invention so that it may be preferably set to 0.2–2 micrometers, it neglects it for 2 minutes in 85 °C oven, and, more specifically, obtains a smooth coat.

[0047]Although not limited, especially as a substrate A glass plate, a plastics board, A substrate of electronic parts, such as an aluminum board and a silicon wafer for image sensors, and also a transparent resin plate, A resin film, a cathode-ray tube display surface, an acceptance surface of a feeling of an image pick-up, CCD, BBD, A substrate etc. of a contact type image sensor using a wafer and a thin film semiconductor with which solid state image pickup devices, such as CID and BASIS, were formed, a liquid crystal display side, a photo conductor for color electro photography, and an erection potter's wheel MII (EC) display are mentioned. In order to raise an adhesive property with a color filter layer to a substrate, it is preferred to perform high adhesion processing. After applying thinly by a silane coupling agent etc. beforehand on a substrate, a pattern of a hardenability constituent may be formed or a silane coupling agent may be made to specifically contain in a hardenability constituent beforehand.

[0048]When a level difference is on a substrate, after painting a flattening film for canceling the level difference and making a painting side smooth on a substrate, a hardenability constituent of this invention can be applied. For example, although image sensors, such as CCD, comprise a read gate part for outputting a photoelectron converter (photo-diode) which generates an electron according to light income on a silicon substrate, and its electron by which it was generated, Since it will become a cause of a noise and exact data will not be outputted if light strikes upon a read gate part, a light-shielding film layer is formed in the upper part of a read gate part, and a level difference may have arisen between photodiode parts without a light-shielding film layer. Since light path length will become long if color resist is applied and a light filter is directly formed on such a level difference, a picture is dark and condensing nature also comes to be inferior in it. In order to improve this, it is preferred to form a transparent flattening film between CCD and a light filter in order to bury the level difference. As a material of this flattening film, thermosetting resin, such as photoresist resist liquid [ as / in this invention ], acrylic, and an epoxy system, etc. are mentioned.

[0049]After applying a photoresist constituent, in order to evaporate a solvent and to obtain a dry coating film, it usually prebakes. Methods of this prebaking include direct heating desiccation (about 80–140 °C, 50 to 200 seconds) by indirect heating desiccation with reduced pressure drying, hot air, etc., a hot plate, etc., etc. Postbake is performed, in order to stiffen enough a pattern obtained after development, to raise mechanical strength and to consider it as a permanent film. For example, when manufacturing a light filter of three colors, a pattern formed first receives spreading of resist liquid of other colors, exposure, and development twice after that. In this case, postbake is performed so that lack of a pattern by mixed colors with applied resist liquid, exposure, and development may not arise. This postbake is performed by elevated temperature and a long time rather than conditions of prebaking, although the same method as prebaking is used. For example, in the case of indirect heating in oven, in the case of direct heating by a hot plate, about 180–250 °C is performed for about 2 to 10 minutes for about 180–250 °C and about 0.5 to 2 hours.

[0050]Although a light source in particular for exposure is not limited, i line of a mercury-vapor lamp can be mentioned as a light source in which a prominent effect is brought about about pattern formation nature. Although the feature of this invention becomes remarkable [ especially the feature ] from a proper field of a process in manufacture of a light filter for image sensors in which i line which is one of the line spectra of a mercury-vapor lamp is used, of course also in an object for LCD, it can be used.

[0051]Restriction in particular does not have a developing solution used for development of a hardenability constituent, and it can use a publicly known developing solution conventionally. Especially, when a developing solution of an organic alkali system of quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), attains the purpose of this invention, it is preferred.

[0052]

[Example]Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to these.

[0053]

The <comparative example 1> benzyl methacrylate / methacrylate copolymer 16.4 mass part Dipentaerythritol pentaacrylate 6.5 mass part Propylene glycol monomethyl ethyl acetate 13.8 mass part Ethyl-3-ethoxy propionate . 12.3 mass parts Halomethyl triazine series initiator (VI)0.3 mass part was mixed with the agitator, and the resist liquid for flattening films was produced.

[0054]This resist liquid for flattening films on a 6-inch silicon wafer the spreading number of rotations in a spin coat, After adjusting so that the thickness may be set to about 2 micrometers after heat-treating on a hot plate for skin temperature [ of 120 °C ] x 120 seconds after spreading, the resist for flattening films was uniformly applied on the wafer at the number of rotations. The coating film was stiffened in oven after that for 220 °C x 1 hour.

[0055]

Benzyl methacrylate / methacrylate copolymer . 3.3 mass parts Dipentaerythritol pentaacrylate . 3.6 mass parts

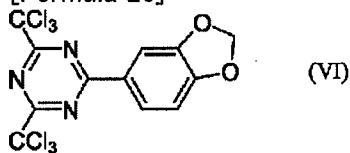


Product pigment dispersion liquid made from San-yo coloring matter SF. Blue 407 20 mass parts Pigment dispersion liquid SF Violet I1003 made from San-yo coloring matter Five mass parts Propylene glycol monomethyl ethyl acetate 11 mass part Ethyl-3-ethoxy propionate 4.4 mass part As a photopolymerization initiator. Halomethyl triazine series initiator (VI) 0.4 mass part was mixed with the agitator, and color resist liquid was produced.

[0056] Halomethyl triazine series initiator (VI)s are the following compounds.

[0057]

[Formula 26]



[0058] This color resist liquid was adjusted so that that thickness might be set to about 1.5 micrometers for skin temperature [ of 100 \*\* ] x 120 seconds after spreading in the spreading number of rotations of a spin coat after heat-treating with a hot plate, and it applied uniformly on the silicon wafer which carried out the coat of the above-mentioned flattening film.

[0059] Next, the applied color resist layer was heat-treated and the dry coating film was made to form. Heat-treatment in this case was performed in hot plate 100 \*\*x120 second.

[0060] The square pixel of six sizes (1, 1.5, 2, 3, 4 or 7 micrometers) via the mask pattern arranged in 4x3 mm on a substrate, respectively to the above-mentioned dry coating film Next, i line stepper, Stage exposure was carried out at intervals of 200 - 4000msec and 200msec in NIKON NSR-2005i9C at 20 places.

[0061] Using the 40 mass % solution of product organic alkali nature developing solution CD made from Fuji Photo Film arch-2000, the film by which pattern exposure was carried out rinsed with pure water in the spin shower for 20 seconds after paddle development for 60 seconds with the room temperature, and also rinsed with pure water. Then, waterdrop was flown with high-pressure air, natural seasoning of the substrate was carried out, and the pattern was obtained.

[0062] The evaluation experiment with the same said of the following color resist liquid altogether produced using the same constituent and the same method was conducted except having changed the photopolymerization initiator in color resist liquid into the following in the comparative example 1. The thing in the comparative example 1 and the same thing were used for all the resist liquid for flattening films. The used initiator is illustrated previously.

[0063] [Example 1]

VI: 0.28 mass-part II-1: 0.14 mass-part III-1: 0.14 mass part [0064] [Example 2]

VI: 0.28 mass-part II-2: 0.14 mass-part III-1: 0.14 mass part [0065] [Example 3]

VI: 0.28 mass-part II-1: 0.14 mass-part III-2: 0.14 mass part [0066] [Example 4]

VI: 0.28 mass-part II-1: 0.14 mass-part III-3: 0.14 mass part [0067] [Example 5]

VI: 0.28 mass-part II-1: 0.14 mass-part III-4: 0.14 mass part [0068] [Example 6]

VI: 0.28 mass-part II-1: 0.14 mass part [0069] [Example 7]

VI: 0.28 mass-part III-1: 0.14 mass part [0070] [Example 8]

VI: 0.28 mass-part II-2: 0.14 mass part [0071] [Example 9]

VI: 0.28 mass-part III-2: 0.14 mass part [0072] [Comparative example 1]

VI: 0.40 mass part [0073] [Comparative example 2]

II-1: 0.40 mass part [0074] [Comparative example 3]

III-1: 0.40 mass part [0075] [Comparative example 4]

II-1: 0.14 mass-part III-1: 0.14 mass part [0076] The 3-micrometer pattern formed through this development distance was observed by reflective observation (one 1000 times the magnification of this) using product optical microscope made from OLYMPUS BX60.

[0077] Since the light exposure is insufficient, a film does not harden, but the light exposure which at least one chip of a pattern generated is made improper, A light exposure becomes [ many ], pattern shape becomes large, the adjacent pattern and the stuck light exposure are also made improper, one chip in the meantime cannot be found, either, pattern formation made the good light exposure the optimal exposure region, and the light exposure indispensable for pattern formation and the "minimum light exposure" were observed.

[0078] Using length measurement SEM (Hitachi S-7800H), the width (line width) of the pattern upper part of the rectangle pixel of a 3-micrometer pattern was measured, and (line width at time of light exposure 3000msec) - (line width at the time of light exposure 2000msec) was computed.

[0079] The thing with this smaller value had less influence which change of a light exposure has for line width to grow fat, and its the "light exposure dependency" was low, and it was gradually evaluated to A-E as good color resist liquid which is easy to use.



[0080]When penetrating a layer with the thickness which generally has light, the light intensity has the character in which a lower layer becomes weak compared with the upper layer, Since blue color resist liquid seldom lets i line which is an exposure wavelength pass, it becomes the shape of an inverted trapezium to which the lower part [ upper part / of a pattern ] becomes thin in the shape of each pixel where the difference of light intensity should become remarkable and should become a rectangle essentially (inverse tapered shape) easily.

[0081]In order to observe this pattern shape, while observing the sectional shape of the 3-micrometer pattern at the time of light exposure 3000msec by SEM (product made from JEOL JSM-6340M), measurement and pattern lower (Bottom) width / pattern top (Top) width were computed for the width of the pattern upper part and the lower part. A pattern is not at the shape of an inverted trapezium, and the good profile will be obtained for the thing with this value near 1 (= 100%).

[0082]The evaluation result was summarized about the "minimum light exposure", a "light exposure dependency", and "pattern shape" of these examples and a comparative example, and the overall evaluation was performed relatively in six steps to A-F. After the above-mentioned end of development distance, the pattern pointed out what did not remain at all and "peeling" set the overall evaluation to F.

[0083]

[Table 1]

表 1

	開始剤	最低露光量	露光量依存性	パターン形状	総合評価
実施例 1	VI + II-1 + III-1	500msec	A (0.015 $\mu$ m)	A (91.5%)	A
実施例 2	VI + II-2 + III-1	700msec	B(0.024 $\mu$ m)	B (89.0%)	B
実施例 3	VI + II-1 + III-2	800msec	B (0.026 $\mu$ m)	B (89.1%)	B
実施例 4	VI + II-1 + III-3	800msec	B (0.029 $\mu$ m)	B (88.7%)	B
実施例 5	VI + II-1 + III-4	800msec	B (0.031 $\mu$ m)	B (87.8%)	B
実施例 6	VI + II-1	1200msec	B (0.040 $\mu$ m)	B (89.3%)	C
実施例 7	VI + III-1	1800msec	D (0.105 $\mu$ m)	D (79.6%)	D
実施例 8	VI + II-2	1400msec	C (0.056 $\mu$ m)	B (86.3%)	D
実施例 9	VI + III-2	2000msec	C (0.066 $\mu$ m)	B (87.0%)	D
比較例 1	VI	1400msec	E (0.568 $\mu$ m)	D (77.0%)	E
比較例 2	II-1	剥がれ	×	×	F
比較例 3	III-1	剥がれ	×	×	F
比較例 4	II-1 + III-1	剥がれ	×	×	F

[0084]It turned out that the resist obtained using the photopolymerization initiator of this invention has the effect outstanding as a light filter for image sensors so that clearly from the above-mentioned result. In the comparative example 1, although there was just no peeling like the comparative examples 2-4, the light exposure dependency was high and the lower part of pattern shape was the inverted trapezium shape which became thin.

[0085]

[Effect of the Invention]As shown above, specific halomethyl triazine compound was made into the main photopolymerization initiator, and high sensitivity-ization was realized by combining two sorts or three sorts of initiators which contain an acetophenone series initiator, a benzophenone series initiator, or its both in it. The resist liquid control which combined and suited the customer demand of a light exposure dependency and a pattern profile was attained. By this, formation of the light filter in a lower light exposure was attained compared with the light exposure needed when the conventional triazine series initiator was used independently.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313217

(P2003-313217A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-73-7 <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 2 5
2/44		2/44	C 2 H 0 4 8
291/00		291/00	4 J 0 1 1
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 2 6
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-122670 (P2002-122670)

(22) 出願日 平成14年4月24日 (2002.4.24)

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 田中 達哉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ

イルムアーチ株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物およびそれを用いたカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 フィルターの製造工程において、従来よりも低露光量、短い露光時間においても良好なフィルターを提供できる光硬化性組成物。特に、Blueフィルターの製造工程において、従来よりも露光量をより低く、露光時間も短く、Green、Redと同じレベルにまで下げても良好なフィルターを提供できる光硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該光重合開始剤として特定構造のハロメチルトリアジン系化合物と、特定構造のベンゾフェノン系化合物及び／又は特定構造のアセトフェノン系化合物を含有することを特徴とする光硬化性組成物。

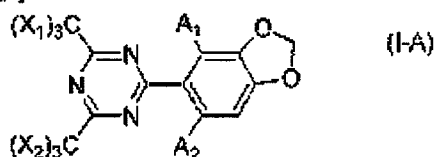


1

## 【特許請求の範囲】

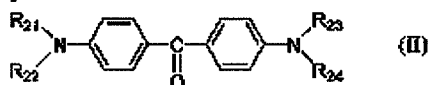
【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(I-A)で表されるトリアジン系化合物と下記一般式(II)で表されるベンゾフェノン系化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

## 【化1】



一般式(I-A)中、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または水素原子を表す。 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

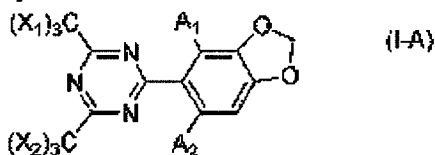
## 【化2】



一般式(II)中、 $R_{21} \sim R_{24}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

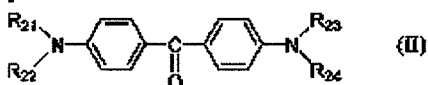
【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(I-A)で表されるトリアジン系化合物と、下記一般式(II)で表されるベンゾフェノン系化合物と、下記一般式(III-A)、(III-B)及び(III-C)から選択される少なくとも1種のアセトフェノン系化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

## 【化3】



一般式(I-A)中、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または水素原子を表す。 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

## 【化4】

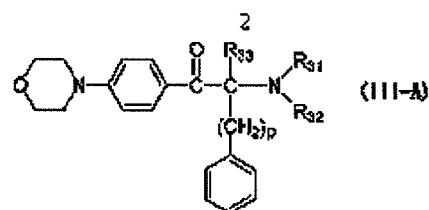


一般式(II)中、 $R_{21} \sim R_{24}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

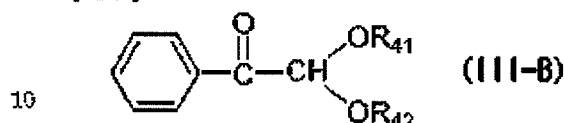
## 【化5】

(2)

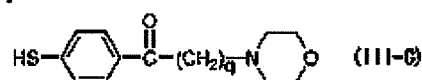
特開2003-313217



## 【化6】



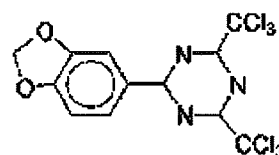
## 【化7】



一般式(III-A)中、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 及び $R_{33}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。 $p$ は1～4の整数である。一般式(III-B)中、 $R_{41}$ 及び $R_{42}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基を表す。一般式(III-C)中、 $q$ は、1～4の整数である。

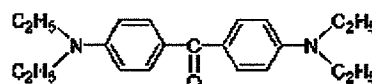
【請求項3】 前記一般式(I-A)で表わされるトリアジン系化合物が下記構造の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光硬化性組成物。

## 【化8】



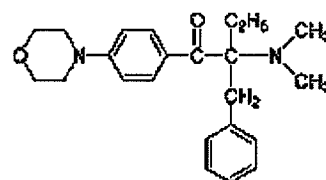
【請求項4】 前記一般式(II)で表されるベンゾフェノン系化合物が下記構造の化合物であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

## 【化9】



【請求項5】 前記アセトフェノン系化合物が、下記構造の化合物であることを特徴とする請求項2～4の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

## 【化10】





3

硬化性組成物。

【請求項7】 請求項1～6の何れか1項に記載の光硬化性組成物を基板上に塗布、プリベーク、パターン露光、アルカリ現像、ポストベークを行って作成されたカラーフィルター。

【請求項8】 前記パターン露光を410nm以下の波長の光で行う請求項7に記載のカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光硬化性組成物およびそれを用いたカラーフィルターに関する。特に、本発明は、少ない露光量でもパターン形成が良好であり、露光量依存性が低く、特に短波長露光での工程適性が良好な光硬化性組成物を提供し、もって優れた品質のかつ工業的生産に適したカラーフィルターの提供に関する。

【0002】

【従来の技術】 CCD、CMOSなどのイメージセンサーに用いられるカラーフィルターは、フォトリソ法で作製されるのが主流となっている。このフォトリソ法は、赤（Red）、緑（Green）、青（Blue）3色パターンを形成するのに光重合性モノマーと光重合開始剤との反応による光硬化作用が利用されている。このイメージセンサーの製造をIC用設備の転用により対応する企業は多く、そのため水銀灯の線スペクトルの一つであるi線（365nm）が、顔料分散系ネガ型カラーレジストを硬化させるための露光波長として使用されている。

【0003】 しかしながら、i線を露光波長として使用する場合、Blueのカラーレジストがその分光特性上からi線領域の光をほとんど通さないため、他のRed、Greenに比べ、より多くの露光量、露光時間が必要となり、したがって製造工程においてBlueのフィルター形成が律速になっていた。例えば、従来の光重合開始剤であるトリアジン系の化合物（例えば、ハロメチルトリアジン系化合物）単独の場合、感度が低いため、多くの露光量が必要であり、そのため作業工程上他のGreen、Redよりも形成に時間を要するとか、膜内部にまで光が届かず膜の内部まで硬化しないため、そこではポリマーが形成されず、アルカリ可溶の構造のままであり、そのため現像後膜上部よりも下部が細く切り込みが入った逆テーパー形状となりパターンのプロファイルが良好ではないとか、露光量の依存性が高く、露光量が少量振れただけで形成されたピクセルサイズが異なり、工程管理に困難が生じていた。

【0004】 また、カラーフィルター用の光硬化性樹脂組成物においては、組成物に含有させる光重合開始剤の改良により感度を向上させる試みが数多く提案されている。例えば、特開平6-289611号公報には、特定

(3)

特開2003-313217

4

光重合開始剤として、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系化合物を1つ又は2つ以上混合使用したカラーフィルター用フォトリソの発明が開示されている。また、特開2000-194132号公報にはs-トリアジン系化合物の他にアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤を併用することが記載されており、特開2000-214592号公報には光重合開始剤としてビイミダゾール化合物、アセトフェノン系化合物及びトリアジン系化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含む感光性組成物が開示されている。しかしながら、従来の光重合開始剤では上記問題を十分に改良することができなかった。

【0005】

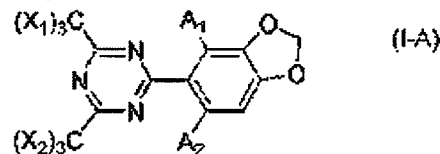
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、従来より低露光量、短い露光時間においても良好なフィルターを提供できる光硬化性組成物、特に、Blueフィルターの製造工程において、従来よりも露光量をより低く、露光時間も短く、Green、Redと同じレベルにまで下げてても良好なフィルターを提供できる光硬化性組成物を提供することである。特に、IS（イメージセンサー）用カラーフィルターの製造に最適な光硬化性組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 これらの欠点を解決すべく種々の組成物を検討したところ、光重合開始剤として特定構造のトリアジン系化合物を、特定構造のアセトフェノン系化合物やベンゾフェノン系化合物と併用することにより上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。以下、本発明を好ましい実施態様と共に下記に示す。

【0007】 (1) アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(I-A)で表されるトリアジン系化合物と下記一般式(II)で表されるベンゾフェノン系化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【化11】



一般式(I-A)中、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または水素原子を表す。A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

【化12】



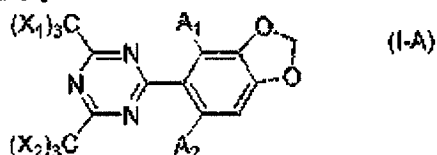


5

一般式(I I)中、 $R_{11} \sim R_{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

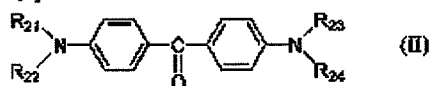
【0008】(2) アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する光硬化性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(I-A)で表されるトリアジン系化合物と、下記一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物と、下記一般式(I I I-A)、(I I I-B)及び(I I I-C)から選択される少なくとも1種のアセトフェノン系化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【化13】



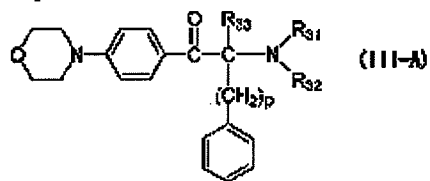
一般式(I-A)中、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または水素原子を表す。 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

【化14】

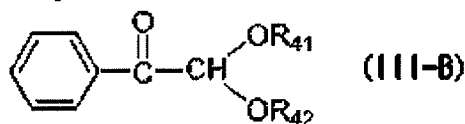


一般式(I I)中、 $R_{11} \sim R_{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

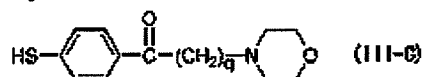
【化15】



【化16】



【化17】



一般式(I I I-A)中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。 $p$ は1～4の整数である。一般式(I I I-B)中、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基を表す。一般式(I I I-C)中、 $q$ は、1～4の整数である。

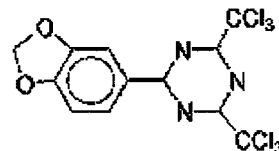
(4)

特開2003-313217

6

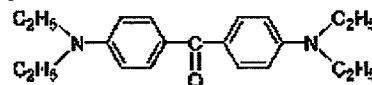
微とする前記(1)又は(2)に記載の光硬化性組成物。

【化18】



(4) 前記一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物が下記構造の化合物であることを特徴とする前記(1)～(3)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

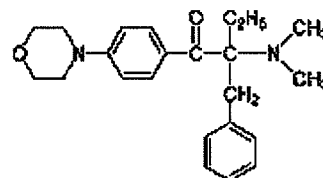
【化19】



(5) 前記アセトフェノン系化合物が、下記構造の化合物であることを特徴とする前記(2)～(4)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

【化20】

20



【0010】(6) 前記着色剤が、青色系着色剤もしくは緑色系着色剤である前記(1)～(5)の何れか1項に記載の光硬化性組成物。

(7) 前記(1)～(6)の何れか1項に記載の光硬化性組成物を基板上に塗布、ブリーク、パターン露光、アルカリ現像、ポストベークを行って作成されたカラーフィルター。

(8) 前記パターン露光を410nm以下の波長の光で行う前記(7)に記載のカラーフィルター。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0012】本発明の光硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有し、光重合開始剤は特定の光重合開始剤を併用するものである。

【0013】(1) 光重合開始剤

本発明で使用される特定の光重合開始剤は、特定構造のトリアジン系化合物と特定構造のベンゾフェノン系化合物及び／又は特定構造のアセトフェノン系化合物とを併用することに特徴がある。

【0014】一般式(I-A)中、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または水素原子を表す。 $A_1$



(5)

特開2003-313217

7

【0015】一般式(I I)中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。一般式(I I I-A)中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。 $p$ は1～4の整数である。一般式(I I I-B)中、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基を表す。一般式(I I I-C)中、 $q$ は、1～4の整数である。

【0016】(I-A)で表されるトリアジン系化合物と一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物との併用割合は、質量比として、通常1:4～1:0.25、好ましくは1:2～1:0.5である。

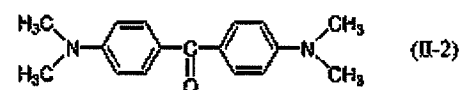
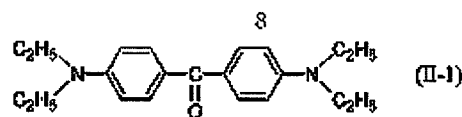
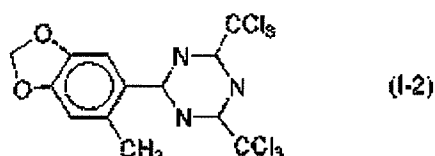
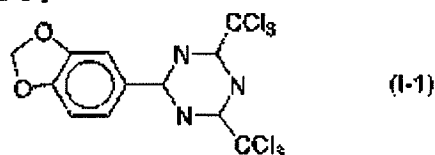
(I-A)で表されるトリアジン系化合物と一般式(I I I-A)～(I I I-C)で表されるアセトフェノン系化合物との併用割合は、質量比として、通常1:4～1:0.25、好ましくは1:2～1:0.5である。

(I-A)で表されるトリアジン系化合物、一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物、及び一般式(I I I-A)～(I I I-C)で表されるアセトフェノン系化合物を併用する場合は、質量比として、通常1:4:4～1:0.25:0.25、好ましくは1:2:2～1:0.5:0.5である。この場合、一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物と一般式(I I I-A)～(I I I-C)で表されるアセトフェノン系化合物との質量比の範囲は通常20:80～80:20、好ましくは30:70～70:30である。本発明の上記特定の光重合開始剤の合計量は、組成物中、通常0.5～10質量%、好ましくは1.0～8質量%である。尚、本発明の効果を妨げない範囲で他の開始剤を併用してもよい。

【0017】以下に、一般式(I-A)で表されるトリアジン系化合物、一般式(I I)で表されるベンゾフェノン系化合物、及び一般式(I I I-A)～(I I I-C)で表されるアセトフェノン系化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

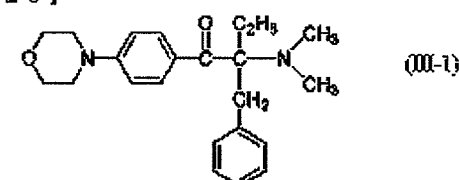
【0018】

【化21】

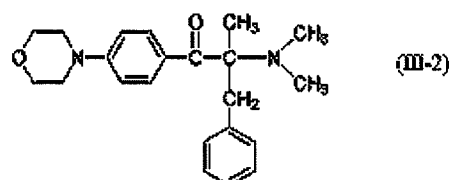


10 【0020】

【化23】

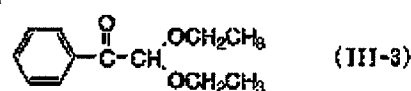


20

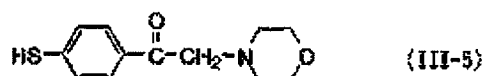
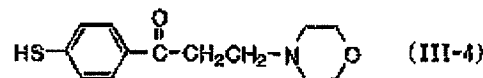


【0021】

【化24】



30



【0022】〔2〕アルカリ可溶性樹脂

本発明の光硬化性組成物の原料としてのアルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各特許出願公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共



(6)

特開2003-313217

9

10

ポリマーに酸無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらのなかでベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／および他のモノマーとの多元共重合体が好適である。この他に水溶性ポリマーとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等も有用である。

【0023】また、特開平7-140654号公報に記載の2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。上記アルカリ可溶性樹脂の硬化性組成物中の添加量としては、組成物全質量に対して5～90質量%が好ましく、より好ましくは10～60質量%である。

【0024】〔3〕重合性モノマー

本発明の光硬化性組成物の原料としての重合性モノマーとしては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物であることが好ましい。

【0025】少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で100℃以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリ

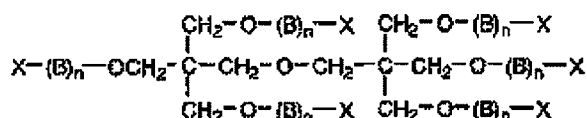
\*レート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの。特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げる事が出来る。更に、日本接着協会誌Vol. 20, No. 7, 300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

【0026】また、下記一般式（B-1）あるいは（B-2）で示される化合物も使用することができる。

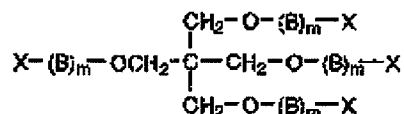
【0027】

【化25】

一般式(B-1)



一般式(B-2)



【0028】式（B-1）、（B-2）中、Bは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ のいずれかを表し；Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基及び水素原子のいずれかを表し、しかも、式（B-1）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は5個又は6個であり、式（B-2）中のそれは3個又は4個であり；n

し、しかも各mの合計は2～16である。）

【0029】これらの重合性モノマーは、本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば、本発明の目的及び効果を損なわない範囲で任意の割合で使用できる。使用量は組成物の全固形分に対し通常5～90質量%、好ましくは10～50質量%である。



11

きる着色剤としては、従来公知の種々の染料、無機顔料または有機顔料を一種又は二種以上混合して用いることができる。

【0031】本発明で使用できる染料は、特に制限はなく、従来カラーフィルター用として公知の染料が使用できる。例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載されている色素が使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系等の染料が使用できる。

【0032】無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物であり、具体的には鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0033】有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 85, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 185, C. I. Pigment Orange 36, 38, 43, 71, C. I. Pigment Red 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 224, 242, 254, C. I. Pigment Violet 19, 23, 32, 39, C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 16, 22, 60, 66, 15:3, 15:6, C. I. Pigment Green 7, 36, 37, C. I. Pigment Brown 25, 28, C. I. Pigment Black 1, 7, カーボンブラック等を挙げることができる。

【0034】これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。具体例を以下に示す。赤の顔料としては、アントラキノン系顔料、ヘリレン系顔料単独または、それらの少なくとも一種とジスアゾ系黄色顔料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられる。例えばアントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド177、ヘリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド155が挙げられ、色再現性の点でC. I. ピグメントイエロー83またはC. I. ピグメントイエロー139との混合が良好である。赤色顔料と黄色顔料の質量比は、100:5から100:50が良好である。この範囲において、400nmから500nmの光透過率を抑え、色純度を上げることができ、好ましい。

(7)

特開2003-313217

12

ン系黄色染料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられ、例えばC. I. ピグメントグリーン7、36、37とC. I. ピグメントイエロー83、138、139との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料の質量比は、100:5~100:100が好ましい。この範囲内において、400nmから450nmの光透過率を抑え、良好な色純度を得ることができる。

【0036】青の顔料としては、フタロシアニン系顔料単独又は、ジオキサジン系紫色顔料との混合が用いられ、例えばC. I. ピグメントブルー15:6とC. I. ピグメントバイオレット23との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料の質量比は、100:0~100:50が好ましい。この範囲内において、400nmから420nmの光透過率を抑え、色純度を上げることができる。

【0037】更に上記の顔料をアクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー及びエチルセルロース樹脂等に微分散させた粉末状加工顔料を用いることにより分散性及び分散安定性の良好な顔料含有感光樹脂を得ることが出来る。

【0038】また、ブラックマトリックス用の顔料としては、カーボン、酸化チタン、酸化鉄、単独又は、混合が用いられカーボンと酸化チタンの場合が好ましい。質量比は、100:5から100:40の範囲が好ましい。この範囲内において長波長の光透過率が小さく、また分散安定性も良好である。

【0039】本発明の光硬化性組成物は、着色剤が青色系着色剤や緑色系着色剤であると特にその特徴。利点が顕著になるため好ましい。すなわち、露光波長である、緑(365nm)付近の光をほとんど吸収してしまう青色系または緑色系着色剤を用いた光硬化性組成物は、従来その露光波長を透過する赤色系着色剤を用いた光硬化性組成物に比べ、より多くの露光量が必要になるため、工程上より多くの時間を要し、製造上のロスとなる問題があり、この改善には、より少ない露光量でも十分に光硬化反応が行われるようにする必要があった。ここで、赤色系着色剤は露光波長を透過するため、従来技術でも対応可能であったが、露光波長をほとんど透過しない青色系または緑色系着色剤においては従来技術での対応は困難であった。本発明では、その高感度化を行い、青色系または緑色系光硬化性組成物においても赤色系光硬化性組成物と同等の露光量で最適な光硬化生成物を得られるようにしたものである。ここで、青色系着色剤とは、透明ガラス基板に約2μmの厚さで塗布した光硬化性組成物の塗膜の分光透過率曲線が、可視光線領域(波長400~700nm)において400~550nmの波長域に透過率の最大ピークを有する着色剤のことであり、緑色系着色剤とは、透明ガラス基板に約2μmの厚さで



13

～620nmの波長域に透過率の最大ピークを有する着色剤のことである。

#### 【0040】〔5〕溶剤

本発明の硬化性組成物を調製する際に使用する溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、辛酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【0041】これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

(8)

特開2003-313217

14

る。

【0042】これら溶剤は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0043】本発明の硬化性組成物には、更に増感剤を併用することができる。その具体例として、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9、10-アントラキノン、2-エチル-9、10-アントラキノン、2-1-ブチル-9、10-アントラキノン、2、6-ジクロロ-9、10-アントラキノン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

【0044】本発明の硬化性組成物は、上記主要成分、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

【0045】本発明の硬化性組成物を用いたIS用カラーフィルターの一般的な製造法は次の通りである。本発明の組成物（カラーレジスト液）を基板上に塗布・乾燥する工程、得られた乾燥塗布膜に、線ステッパー等でパターン露光する工程、露光後にアルカリ現像する工程、次に加熱処理する工程を順次行い、各色（3色あるいは4色）ごとに前記工程を順次繰り返して硬化皮膜を作製することによりカラーフィルターが得られる。

【0046】より具体的には、本発明の硬化性組成物を、スピンナー等により、適当な基板上に乾燥時の膜厚が一般的に0.1～5μm、好ましくは0.2～2μmになるように塗布し、85℃のオーブンに2分間放置し平滑な塗膜を得る。

【0047】基板としては、特に限定されないが、ガラス板、プラスチック板、アルミ板、撮像素子用シリコンウエハ等の電子部品の基材、さらには透明樹脂板、樹脂フィルム、ブラウン管表示面、撮像素子の受光面、CCD、BBD、CID、BASIS等の固体撮像素子が形成されたウエハ、薄膜半導体を用いた密着型イメージセンサー、液晶ディスプレイ面、カラー電子写真用感光体、エレクトロクロミイ（EC）表示装置の基板等が挙げられる。また、基板にカラーフィルター層との接着性を向上させるために高密着処理を施すことが好ましい。具体的には、基板上に予めシランカップリング剤等で薄く塗布した後に硬化性組成物のパターンを形成するか、あるいは予め硬化性組成物中にシランカップリング剤を含有させてもよい。

【0048】尚、基板上に段差がある場合は、その段差



(9)

特開2003-313217

15

きる。例えば、CCDなどのイメージセンサーはシリコン基板上に受光量に応じて電子を発生させる光電子変換部（フォトダイオード）とその発生した電子を出力する為の読み出しゲート部とで構成されているが、読み出しゲート部に光が当たるとノイズの原因となり正確なデータが出力されないため、読み出しゲート部の上部には遮光膜層が形成されており、遮光膜層を持たないフォトダイオード部との間で段差が生じている場合がある。このような段差上にカラーレジストを塗布し、直接カラーフィルターを形成すると光路長が長くなるため画像が暗く、また集光性も劣るようになる。これを改善する為、その段差を埋める目的で透明な平坦化膜をCCDとカラーフィルターとの間に形成することが好ましい。この平坦化膜の材料としては、本発明におけるような光硬化性レジスト液、アクリル系、エポキシ系等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

【0049】光硬化性組成物を塗布した後、溶媒を蒸発させ乾燥塗布膜を得るため通常ブリベークを行う。このブリベークの方法としては、減圧乾燥、高温の空気などによる間接加熱乾燥、ホットプレート等による直接加熱乾燥（約80～140℃、50～200秒）等がある。また、現像後に得られたパターンを、十分硬化させて機械強度を高め永久膜とするためにポストベークが行われる。例えば、3色のカラーフィルターの製造に際しては、最初に形成されたパターンは、その後、他色のレジ\*

&lt;比較例1&gt;

ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体	16.4 質量部
ジベンタエリスリトールベンタアクリレート	6.5 質量部
プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート	13.8 質量部
エチル-3-エトキシプロピオネート	12.3 質量部
ハロメチルトリアジン系開始剤(VI)	0.3 質量部

を攪拌機で混合し、平坦化膜用レジスト液を作製した。

【0054】この平坦化膜用レジスト液を6インチシリコンウェハ上にスピンコートでの塗布回転数を、塗布後に表面温度120℃×120秒、ホットプレート上で加熱処理した後にその膜厚が約2μmになるように調整し※

ベンジルメタアクリレート/メタアクリル酸共重合体	3.3 質量部
ジベンタエリスリトールベンタアクリレート	3.6 質量部
山陽色素製顔料分散液 SF Blue 407	20 質量部
山陽色素製顔料分散液 SF Violet I1003	5 質量部
プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート	11 質量部
エチル-3-エトキシプロピオネート	4.4 質量部
光重合開始剤としてハロメチルトリアジン系開始剤(VI)	0.4 質量部

を攪拌機で混合し、カラーレジスト液を作製した。

【0056】ハロメチルトリアジン系開始剤(VI)は以下の化合物である。

【0057】

【化26】

16

\* スト液の塗布、露光、現像を2度受ける。この際に、塗布されたレジスト液との混色、露光、現像によるパターンの欠落が生じないようにポストベークを行うものである。このポストベークはブリベーク同様の方法が用いられるが、ブリベークの条件よりも、高温、長時間で行われる。例えば、オープンによる間接加熱の場合、約180～250℃、約0.5～2時間、ホットプレートによる直接加熱の場合、約180～250℃、約2～10分間行われる。

10 【0050】露光のための光源は特に限定されないが、パターン形成性に関して顕著な効果がもたらされる光源として水銀灯のi線を挙げることができる。本発明の特徴は工程の適正の面から水銀灯の線スペクトルの一つであるi線が使用されるイメージセンサー用カラーフィルターの製造において、特にその特徴が顕著となるが、LCD用においても使用できることは勿論である。

【0051】硬化性組成物の現像に使用する現像液は特に制限はなく、従来公知の現像液を使用することができる。中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)などの4級アンモニウム塩類の有機アルカリ系の現像液が本発明の目的を達成する上で好ましい。

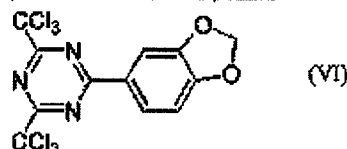
【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】

※ した後、その回転数でウェハ上に平坦化膜用レジストを均一に塗布した。その後220℃×1時間、オープンにて塗布膜を硬化させた。

【0055】





(10)

特開2003-313217

17

ットプレートでの加熱処理後にその膜厚が約1.5  $\mu\text{m}$  になるように調整し、上記平坦化膜をコートしたシリコンウェハ上に均一に塗布した。

【0059】次に塗布されたカラーレジスト層を加熱処理し、乾燥塗布膜を形成させた。この場合の加熱処理は、ホットプレート100℃×120秒で行った。

【0060】次に上記乾燥塗布膜に6サイズ(1.1、5.2、3.4、7  $\mu\text{m}$ )の正方ピクセルがそれぞれ基板上の4×3mm中に配列されたマスクパターンを介してi線ステッパー、ニコン製NSR-2005i9Cにて200～4000msec、200msec間隔で20箇所段階露光した。

【0061】。パターン露光された膜は、富士フイルムアーク製有機アルカリ性現像液CD-2000の40質量%水溶液を用いて、室温にて60秒、パドル現像後、20秒スピンシャワーにて純水でリンスを行い、更に純水にて水洗を行った。その後、水滴を高圧のエアで飛ばし、基板を自然乾燥させ、パターンを得た。

【0062】比較例1においてカラーレジスト液における光重合開始剤を以下のものに変更した以外は全て同じ組成物および同じ方法を用いて作製した下記のカラーレジスト液についても同じ評価実験を行った。尚、平坦化膜用レジスト液は、すべて比較例1におけるものと同様のものを使用した。用いた開始剤は、先に例示したものである。

【0063】〔実施例1〕

VI: 0.28質量部

II-1: 0.14質量部

III-1: 0.14質量部

【0064】〔実施例2〕

VI: 0.28質量部

II-2: 0.14質量部

III-1: 0.14質量部

【0065】〔実施例3〕

VI: 0.28質量部

II-1: 0.14質量部

III-2: 0.14質量部

【0066】〔実施例4〕

VI: 0.28質量部

II-1: 0.14質量部

III-3: 0.14質量部

【0067】〔実施例5〕

VI: 0.28質量部

II-1: 0.14質量部

III-4: 0.14質量部

【0068】〔実施例6〕

VI: 0.28質量部

II-1: 0.14質量部

18

III-1: 0.14質量部

【0070】〔実施例8〕

VI: 0.28質量部

II-2: 0.14質量部

【0071】〔実施例9〕

VI: 0.28質量部

III-2: 0.14質量部

【0072】〔比較例1〕

VI: 0.40質量部

【0073】〔比較例2〕

II-1: 0.40質量部

【0074】〔比較例3〕

III-1: 0.40質量部

【0075】〔比較例4〕

II-1: 0.14質量部

III-1: 0.14質量部

【0076】この現像行程を経て形成された3  $\mu\text{m}$  パターンをOLYMPUS製光学顕微鏡BX60を用いて、反射観測(倍率1000倍)にて観察した。

【0077】露光量が足りないため膜が硬化せず、パターンの欠けが少なくとも1箇所発生した露光量は不可とし、また露光量が多くパターン形状が大きくなり、隣り合ったパターンと密着した露光量をも不可とし、その間の1箇所の欠けもなく、パターン形成が良好な露光量を最適露光領域とし、パターン形成に最低限必要な露光量、「最低露光量」を観察した。

【0078】また測長SEM(日立S-7800H)を用いて、3  $\mu\text{m}$  パターンの長方形ピクセルのパターン上部の幅(線幅)を測定し、(露光量3000msec時の線幅)-(露光量2000msec時の線幅)を算出した。

【0079】この値が小さいものほど、露光量の変化が線幅の太りに与える影響が少なく、「露光量依存性」が低く、良好な使いやすいカラーレジスト液としてA～Eまで段階的に評価した。

【0080】また、一般に光がある厚さを持った層を透過する際、その光強度は上層に比べ下層ほど弱くなる性質があり、青色のカラーレジスト液は露光波長である。線をあまり通さないことから、光強度の差が顕著になり、本来長方形になるべき各ピクセルの形状がパターンの上部より下部が細くなる逆台形状(逆テーパ)になりやすい。

【0081】このパターン形状を観測する為、SEM(JEOL製JSM-6340M)で露光量3000msec時の3  $\mu\text{m}$  パターンの断面形状を観測するとともにパターン上部と下部の幅を測定。パターン下部(Bottom)幅÷パターン上部(Top)幅を算出した。この値が1(=100%)に近いものほどパターンが逆台形状ではなく良好なプロファイルが得られていることになる。



(11)

特開2003-313217

19

20

まとめ、A～Fまでの6段階で、相対的に総合評価を行った。尚、「割がれ」とは上記現像行程終了後に、パターンが一切残らなかったものを指し、総合評価をFとし\*

\*た。

【0083】

【表1】

表1

	開始剤	露光量	露光量依存性	パターン形状	総合評価
実施例1	VI + II-1 + III-1	500msec	A (0.015 $\mu$ m)	A (91.5%)	A
実施例2	VI + II-2 + III-1	700msec	B (0.024 $\mu$ m)	B (89.0%)	B
実施例3	VI + II-1 + III-2	800msec	B (0.026 $\mu$ m)	B (89.1%)	B
実施例4	VI + II-1 + III-3	800msec	B (0.029 $\mu$ m)	B (88.7%)	B
実施例5	VI + II-1 + III-4	900msec	B (0.031 $\mu$ m)	B (87.8%)	B
実施例6	VI + II-1	1200msec	B (0.040 $\mu$ m)	B (86.3%)	C
実施例7	VI + III-1	1800msec	D (0.105 $\mu$ m)	D (79.6%)	D
実施例8	VI + II-2	1400msec	C (0.056 $\mu$ m)	B (86.3%)	D
実施例9	VI + III-2	2000msec	C (0.066 $\mu$ m)	B (87.0%)	D
比較例1	VI	1400msec	E (0.566 $\mu$ m)	D (77.0%)	E
比較例2	II-1	割がれ	×	×	F
比較例3	III-1	割がれ	×	×	F
比較例4	II-1 + III-1	割がれ	×	×	F

【0084】上記結果から明らかなように、本発明の光重合開始剤を用いて得られたレジストは、イメージセンサー用カラーフィルタとして優れた効果を有していることがわかった。また、比較例1では比較例2～4のように割がれこそなかったものの、露光量依存性が高く、またパターン形状も下部が細くなった逆台形形状であった。

【0085】

【発明の効果】以上示したように、特定のハロメチルト※

※リアジン系化合物を主たる光重合開始剤とし、それにアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、またはその両方を含む2種または3種の開始剤を組み合わせることにより高感度化が実現した。併せて露光量依存性、パターンプロファイルも顧客要求にあったレジスト液コントロールが可能となった。またこのことにより、従来のトリアジン系開始剤を単独で用いた際に必要とされた露光量に比べより低い露光量でのカラーフィルタの形成が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G03F 7/029

識別記号

F I

G03F 7/029

ターミナル (参考)



(12)

特開2003-313217

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AB13 AC01 AD01  
BC13 BC42 CA02 CA03 CA05  
CA20 CA27 CA28 CC11 FA01  
FA17 FA29  
2H048 BA11 BA45 BA47 BA48 BB02  
4J011 PA53 PA67 PA69 PA70 PA90  
PB40 PC02 QA03 QA12 QA13  
QA17 QA22 QA23 QA24 QA39  
RA02 RA03 RA08 RA10 RA15  
SA25 SA28 SA39 SA40 SA78  
UA01 VA01 WA01  
4J026 AA02 AA30 AA43 AA45 AA48  
AA59 AC09 AC35 BA27 BA28  
BA30 BB01 DB36 GA07  
4J038 CE021 CG031 CG141 CH081  
CH121 CK031 DF021 FA11  
JB06 JB36 JC02 KA03 KA06  
KA08 PA17